

Patent/Publication: JP60132603A MEMBRANE

Bibliography**DWPI Title**

Asymmetric semi-permeable membrane formed from poly:aryl:ether:sulphone and used for reverse osmosis or ultrafiltration

English Title

MEMBRANE

Assignee/Applicant

Standardized: ICI LTD

Inventor

RICHIIYADO ANSONII HAN; DEEBITSUDO ROBAATO HORUMESU

Publication Date (Kind Code)

1985-07-15 (A)

Application Number / Date

JP1984248570A / 1984-11-24

Priority Number / Date / Country

GB198331198A / 1983-11-23 / GB

JP1984248570A / 1984-11-24 / JP

Abstract

No Abstract exists for this Record

Classes/Indexing**IPC**IPC Code(1-7) **B01D 13/00** B01D 13/04 B32B 27/00

(7)

| Current IPC-R | Invention | Version | Additional | Version |
|---------------|------------|----------|------------|---------|
| Advanced | B32B 27/00 | 20060101 | - | - |
| | B01D 67/00 | 20060101 | | |
| | B01D 71/68 | 20060101 | | |
| | B01D 71/82 | 20060101 | | |
| | C08J 3/09 | 20060101 | | |
| Core | B32B 27/00 | 20060101 | - | - |
| | B01D 67/00 | 20060101 | | |
| | B01D 71/00 | 20060101 | | |
| | C08J 3/02 | 20060101 | | |
| Subclass | - | - | - | - |

ECLA

B01D 67/00F10 B01D 71/68 C08J 3/09B+L81/06

JP FI Codes

B01D 13/04 N; B01D 71/68 ; B01D 71/82 500 ; B32B 27/00 A

JP F Terms

4D006: AA01; AA02; AB05; DA02; DA11; DB01; DB02; DB28; EA01; EA03; EA04; FA02; GA03; GA06; MA01; MA06; MA12; MA25; MA31; MB02; MB06; MB12; MB20; MC63 X; MC71; MC74 X; MC89; NA04; NA10; NA12; NA16; NA17; NA18; NA52; NA54; NA63; PA01; PB03; PB04; PB05; PB12; PB13; PB70

4F100: AA17; AA17 K; AA18; AG00; AK54 A; AK54 B; AK54 J; AK55 A; AK55 B; AK55 J; AL01 A; AL01 B; BA02; BA16; EA04; EA06 1; GA20; GB56; JB00 B; JD01; JD01 A; JD01 B; JD01 K; JM02 A; JM02 B

DWPI Manual Codes

Expand DWPI Manual Codes

Legal Status**INPADOC Legal Status**

Family**Family**

INPADOC Family (19)

| Publication Number | Publication Date | Inventor | Assignee/Applicant | Title |
|--------------------|------------------|------------------------|--|--|
| GB198331198D0 | 1983-12-29 | - | ICI PLC | MEMBRANES |
| DK198405552D0 | 1984-11-22 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAF SAMT OPLOESNING INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL UDFOERELSE AF FREMGANGSMAADEN |
| GB198428499D0 | 1984-12-19 | - | ICI PLC | MEMBRANES |
| GR81009A1 | 1985-02-13 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANES |
| DK198405552A | 1985-05-24 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAF SAMT OPLOESNING INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL UDFOERELSE AF FREMGANGSMAADEN |
| AU198435744A | 1985-05-30 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | SULFONATED POLYARYLEETHER SULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM |
| EP145305A2 | 1985-06-19 | Hann Richard Anthony | IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF | Membranes |
| JP60132603A | 1985-07-15 | RICHIYAADO ANSONII HAN | ICI LTD | MEMBRANE |
| ZA198409042A | 1985-10-30 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANES |
| ES537916D0 | 1986-01-16 | - | ICI PLC | PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA MEMBRANA PARA LA PURIFICACION DE AGUAS SALOBRES Y RESIDUALES. |
| ES198604028A1 | 1986-06-01 | - | ICI PLC | Asymmetric semi-permeable membrane |
| EP145305A3 | 1988-01-13 | HANN RICHARD ANTHONY | IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC | MEMBRANES |
| AU580271B2 | 1989-01-12 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | SULFONATED POLYARYLEETHER SULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM |
| AU198929502A | 1989-05-18 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONES |
| | | | | |

| | | | | |
|-------------|------------|----------------------|--|---|
| CA1262994A1 | 1989-11-14 | HANN RICHARD A | ICI PLC | MEMBRANES |
| AU607583B2 | 1991-03-07 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONES |
| EP145305B1 | 1992-02-05 | Hann Richard Anthony | IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF | Membranes |
| AT72409T | 1992-02-15 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANEN. |
| DE3485501D1 | 1992-03-19 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANEN. |

Description

No Description exists for this Record

Citations

Citation

 Expand Citing Patents (5)

Cited Patents (0)

Cited Non-patents (0)

Other

No Other exists for this Record

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS

Patent/Publication: EP145305A2 Membranes

Bibliography**DWPI Title**

Efficient asymmetric semi-permeable membranes from sulphonated poly-aryl:ether sulphone by casting from a soln. of their esp. divalent metal salts in specified solvent mixts.

Original Title

Membranes

Assignee/Applicant

Standardized: ICI PLC

Original: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC

Inventor

Hann Richard Anthony; Holmes David Robert

Publication Date (Kind Code)

1985-06-19 (A2)

Application Number / Date

EP1984307823A / 1984-11-12

Priority Number / Date / Country

GB198331198A / 1983-11-23 / GB

EP1984307823A / 1984-11-12 / EP

Abstract**Abstract**

Divalent metal salts of sulphonated polyarylethersulphones and solutions thereof in a specified solvent mixture, for example a mixture of an alkylene carbonate, an ether and a carboxylic acid, hydroxy-substituted hydrocarbon compound or water can be used to produce membranes, such as asymmetric semi-permeable membranes for reverse osmosis. The divalent metal may be an alkaline earth metal, particularly barium. Membranes having a desirable combination of high salt rejection at a high water flux are also disclosed. These membranes may be used for the desalination of sea water and purification of brackish waters and industrial effluents.

Classes/Indexing**IPC**

IPC Code(1-7) **B01D 61/02** B01D 61/14 B01D 71/68 C02F 1/44 C08G 65/48 C08G 75/23 C08J 3/11 C08L 81/06 (7)

| Current IPC-R | Invention | Version | Additional | Version |
|---------------|------------|----------|------------|---------|
| Advanced | B32B 27/00 | 20060101 | - | - |
| | B01D 67/00 | 20060101 | | |
| | B01D 71/68 | 20060101 | | |
| | B01D 71/82 | 20060101 | | |
| | C08J 3/09 | 20060101 | | |
| Core | B32B 27/00 | 20060101 | - | - |
| | B01D 67/00 | 20060101 | | |
| | B01D 71/00 | 20060101 | | |
| | C08J 3/02 | 20060101 | | |
| Subclass | - | - | - | - |

| Original IPC-R | Invention | Version | Additional | Version |
|----------------|------------|----------|------------|---------|
| Advanced | B01D 67/00 | 20060101 | - | - |
| | B01D 71/68 | 20060101 | | |
| | C08J 3/09 | 20060101 | | |
| Core | B01D 67/00 | 20060101 | - | - |
| | B01D 71/00 | 20060101 | | |
| | C08J 3/02 | 20060101 | | |
| Subclass | - | - | - | - |

DWPI Manual Codes
 Expand DWPI Manual Codes
Legal Status**INPADOC Legal Status**

| Gazette Date | Code | Description |
|---------------------|-------------|--|
| 1997-09-26 | REG - | REFERENCE TO A NATIONAL CODE FR ST LAPSED |
| 1997-08-01 | PG25 - | LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO DE 1997-08-01 |
| 1997-08-01 | NLV4 - | NL: LAPSED OR ANULLED DUE TO NON-PAYMENT OF THE ANNUAL FEE 1997-06-01 |
| 1997-07-31 | PG25 - | LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO FR 1997-07-31 |
| 1997-07-02 | GBPC - | GB: EUROPEAN PATENT CEASED THROUGH NON-PAYMENT OF RENEWAL FEE 1996-11-12 |
| 1997-06-01 | PG25 - | LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO NL 1997-06-01 |
| 1996-11-12 | PG25 - | LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO GB 1996-11-12 |
| 1995-11-29 | PGFP + | POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE NL |
| 1995-11-13 | PGFP + | POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE DE |
| 1995-11-09 | PGFP + | POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE FR |
| 1995-11-03 | PGFP + | POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE GB |
| 1995-08-07 | EUG - | SE: EUROPEAN PATENT HAS LAPSED 84307823.9 |
| 1995-07-31 | REG - | REFERENCE TO A NATIONAL CODE CH PL PATENT CEASED |
| 1995-05-31 | BERE - | BE: LAPSED NORTH WEST WATER GROUP P.L.C. 1994-11-30 |
| 1995-01-31 | EAL + | SE: EUROPEAN PATENT IN FORCE IN SWEDEN 84307823.9 |
| 1994-11-30 | PG25 - | LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO BE 1994-11-30 |
| 1994-11-30 | PG25 - | LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO CH 1994-11-30 |
| 1994-11-30 | PG25 - | LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO LI 1994-11-30 |
| 1994-11-13 | PG25 - | LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO SE 1994-11-13 |
| 1994-11-12 | PG25 - | LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO AT 1994-11-12 |
| 1994-11-12 | PG25 - | LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO LAPSE BECAUSE OF NON-PAYMENT OF DUE FEES LU 1994-11-12 |
| 1994-06-08 | REG | REFERENCE TO A NATIONAL CODE GB 732E AMENDMENTS TO THE REGISTER IN RESPECT OF CHANGES OF NAME OR CHANGES AFFECTING RIGHTS (SECT. 32/1977) |
| 1994-05-20 | REG | REFERENCE TO A NATIONAL CODE FR TP TRANSMISSION OF PROPERTY |
| 1994-05-16 | NLS | NL: ASSIGNMENTS OF EP-PATENTS NORTH WEST WATER GROUP PLC TE WARRINGTON, GROOT-BR |
| 1994-02-15 | REG | REFERENCE TO A NATIONAL CODE NORTH WEST WATER GROUP PLC CH PUE ASSIGNMENT |
| 1994-01-21 | EPTA + | LU: LAST PAID ANNUAL FEE |
| 1993-12-22 | PGFP + | POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE BE |
| 1993-12-01 | PGFP | POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE LU |

| | | |
|------------|--------|---|
| | + | |
| 1993-11-24 | ITPR | IT: CHANGES IN OWNERSHIP OF A EUROPEAN PATENT CESSIOME NORTH WEST WATER GROUP PLC |
| 1993-11-17 | PGFP + | POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE SE |
| 1993-11-15 | PGFP + | POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE CH |
| 1993-11-12 | PGFP + | POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE AT |
| 1993-01-27 | 26N + | NO OPPOSITION FILED |
| 1992-11-30 | ITTA | IT: LAST PAID ANNUAL FEE |
| 1992-05-22 | ET + | FR: TRANSLATION FILED |
| 1992-03-19 | REF | CORRESPONDS TO: DE 3485501 1992-03-19 |
| 1992-02-21 | ITF + | IT: TRANSLATION FOR A EP PATENT FILED ING. C. GREGORJ S.P.A. |
| 1992-02-05 | AK + | DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0145305 B1 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE |
| 1992-02-05 | REF | CORRESPONDS TO: AT 72409 T 1992-02-15 |
| 1989-06-07 | 17Q + | FIRST EXAMINATION REPORT 1989-04-21 |
| 1988-08-17 | 17P + | REQUEST FOR EXAMINATION FILED 1988-06-20 |
| 1988-01-13 | AK + | DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0145305 A3 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE |
| 1985-06-19 | AK + | DESIGNATED CONTRACTING STATES: AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE |

Get Family Legal Status

EPO License

Expand License

EPO Procedural Status

Expand EPO Procedural Status

Family

Family

INPADOC Family (19)

| Publication Number | Publication Date | Inventor | Assignee/Applicant | Title |
|--------------------|------------------|----------------------|--------------------|---|
| GB198331198D0 | 1983-12-29 | - | ICI PLC | MEMBRANES |
| DK198405552D0 | 1984-11-22 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAFT SAMT OPLOESEN INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL UDFOERELSE AF FREMGANGSMAADEN |
| GB198428499D0 | 1984-12-19 | - | ICI PLC | MEMBRANES |
| GR81009A1 | 1985-02-13 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANES |
| DK198405552A | 1985-05-24 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAFT SAMT OPLOESEN INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL |

| | | | | |
|---------------|------------|------------------------|---|--|
| | | | | UDFOERELSE AF FREM GANGSMAADEN |
| AU198435744A | 1985-05-30 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | SULFONATED POLYARYLEATHER SULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM |
| EP145305A2 | 1985-06-19 | Hann Richard Anthony | IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF | Membranes |
| JP60132603A | 1985-07-15 | RICHIYAADO ANSONII HAN | ICI LTD | MEMBRANE |
| ZA198409042A | 1985-10-30 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANES |
| ES537916D0 | 1986-01-16 | - | ICI PLC | PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA MEMBRANA PARA LA PURIFICACION DE AGUAS SALOBRES Y RESIDUALES. |
| ES198604028A1 | 1986-06-01 | - | ICI PLC | Asymmetric semi-permeable membrane |
| EP145305A3 | 1988-01-13 | HANN RICHARD ANTHONY | IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC | MEMBRANES |
| AU580271B2 | 1989-01-12 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | SULFONATED POLYARYLEATHER SULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM |
| AU198929502A | 1989-05-18 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONES |
| CA1262994A1 | 1989-11-14 | HANN RICHARD A | ICI PLC | MEMBRANES |
| AU607583B2 | 1991-03-07 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONES |
| EP145305B1 | 1992-02-05 | Hann Richard Anthony | IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF | Membranes |
| AT72409T | 1992-02-15 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANEN. |
| DE3485501D1 | 1992-03-19 | HANN RICHARD ANTHONY | ICI PLC | MEMBRANEN. |

Claims

No Claims exist for this Record

Description

Description

Expand Description

Citations

Citation

Expand Citing Patents (13)

Expand Cited Patents (4)

 Expand Cited Non-patents (1)

Other

Attorney / Agent

Parr, Ronald Edward

Designated States

European patent: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-132603

⑬ Int.Cl.⁴

B 01 D 13/00
13/04
// B 32 B 27/00

識別記号

府内整理番号
B-6949-4D
7430-4D
7112-4F

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月15日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全12頁)

⑮ 発明の名称 膜

⑯ 特願 昭59-248570

⑰ 出願 昭59(1984)11月24日

優先権主張 ②1983年11月23日 ③イギリス(GB)④8331198
②1984年11月12日 ③イギリス(GB)④8428499

⑱ 発明者 リチャード・アンソニー・ハン イギリス国ダブリューエイ7・4キューイー, チェシャー州 ランコーン, ザ・ヒース (番地なし)

⑲ 発明者 デービッド・ロバート・ホルメス イギリス国ダブリューエイ7・4キューイー, チェシャー州 ランコーン, ザ・ヒース (番地なし)

⑳ 出願人 インペリアル・ケミカル・インダストリー イギリス国ロンドン市エスグブリュー1ピー・3ジェイエフ, ミルバンク, インペリアル・ケミカル・ハウス (番地なし)

㉑ 代理人 弁理士 湯浅恭三 外4名

明細書の添付(内容に変更なし)

明細書

1. [発明の名称]

膜

2. [特許請求の範囲]

1. 支持層と活性層がともに同一スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンから形成される非対称の半透膜であつて; 膜が比

流束 (m⁻¹として)
(100 - 塩排除率 %)

が少くとも 0.05 の値をもつような塩排除率と流束とをもつ、半透膜。

2. スルホン酸化ポリアリールスルホンが式

II -Ph¹-O-Ph²-O-Ph¹-SO₂-

の繰返し単位を、繰返し単位

III -Ph¹-O-Ph¹-SO₂-Ph¹-O-Ph¹-SO₂-

と共にそして任意的には、繰返し単位

IV -Ph¹-O-Ph¹-O-Ph¹-SO₂-

と共に含み、式中、

Ph¹ はフェニレン残基であり、

Ph² は 1 個または 2 個の基-SO₃M¹ をもつフェニ

ニレン残基であり、

M¹ は水素原子、金属原子および/または基 NR₄ であつて、基 M¹ は同種であつても異種であつてもよくかつ基 M¹ の割合は基-SO₃ の満足されていない原子価と結合するのに十分なものであり、

R¹ はアルキル基である、

特許請求の範囲第 1 項に記載の膜。

3. 繰返し単位

V -Ph¹-O-Ph³-O-Ph¹-SO₂-

を、式

VI -Ph¹-O-Ph¹-SO₂-Ph¹-O-Ph¹-SO₂-

の繰返し単位と共に、かつ任意的に式

VII -Ph¹-O-Ph¹-O-Ph¹-SO₂-

の繰返し単位の少量と共に含むスルホン酸化ポリ

スルホン誘導体であつて; 式中、

Ph¹ がフェニレン残基であり、

Ph³ が 1 個または 2 個の-SO₃M¹ をもつフェニレン残基であり、

M¹ が基-SO₃ の満足されていない原子価と結合するのに十分な割合の 2 個金属である、スルホ

特開昭60-132603(2)

ン酸化ポリスルホン誘導体。

4. スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンと2価金属を、

- a) 少くとも一つのアルキレンカーボネート、
- b) 少くとも一つのエーテル、および
- c) R^1COOH と R^1OH から選ばれ、 R^1 が水素原子または炭化水素基である、少くとも一つのヒドロキシル化合物、

を含む溶剤混合物の中で含む溶液。

5. スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンをその酸型において、

- a) 少くとも一つのアルキレンカーボネート、
- b) 少くとも一つのエーテル、および
- c) R^1COOH と R^1OH から選ばれる少くとも一つのヒドロキシル化合物、

を含む溶剤混合物中で溶解し、得られた溶液を2価金属の化合物と接触させ、その際、 R^1 が水素原子または炭化水素基である；スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンと2価金属とを含む溶液の製造方法。

6. 特許請求の範囲第4項に記載の溶液を支持体上へ流延し、支持体上の流延フィルムを凝固浴中に浸漬し、そして膜を凝固浴から回収する、膜の製造方法。

7. 特許請求の範囲第1項または第2項に記載の膜を使用して逆滲透または限外汎過を行なわせることによる、海水脱塩または鹹水および工業的排出流の精製のための方法。

8. 膜が特許請求の範囲第1項または第2項に記載のとおりである逆滲透または限外汎過の装置。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は膜、さらに具体的にいえば非対称半透膜、その膜の製造に使用する物質、そのような膜の製造方法、および溶液ならびに懸濁液を処理するための膜の用法、に関するものである。

限外汎過および逆滲透のような分離工程において有用である膜はポリマー物質からつくることができる。逆滲透に使用できる非対称半透膜はフィルム形成性イオン交換物質の溶液を支持体上へ流延し次いでそのフィルムをそのイオン交換物質の非

溶剤を使用して凝固させることによつてつくることができる。非対称半透膜は膜の活性層として働く薄い濃密層とその活性層用の補強支持体として働くより厚い多孔質層とをもつことを特徴とする。

英国特許明細書No.1 258 851は特定化された構造をもつスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンを開示している。これらの物質はイオン交換樹脂であるとして、そしてまた電気透析、燃料電池、滲透および逆滲透を含めた多数の応用のための膜の製造に適するものとして、開示されている。欧州特許明細書No.8 894は別のスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンを開示しており、それは簡単で容易に制御できるスルホン酸化技法によつてつくることができ、そしてこれらの物質もまた脱塩およびその他の工程用の膜をつくるのに用いることができる。

逆滲透用に用いる膜においては、高い水流束における高い塩排除率の組合せが商業的にきわめて望ましいが、達成が困難である。一般的には、高い塩排除率をもつ膜は低い水流束しか提供せずそ

して高い水流束を与える膜は低い塩排除率しか提供しないことが見出されている。

その上、膜が処理されつつある液体の構成成分による侵蝕に対して良好な抵抗をもつことが望ましく、このことは劣化膜の取換えに要する時間を最小にするからである。膜が所要の抵抗をもたない場合には、液を前処理にかけて有害成分例えは酸、アルカリあるいは塩素を除くことが必要である。この種の前処理は処理工程全体のコストを増すので望ましくない。

本発明によると、膜が、比

$$\text{流束} (\text{m} \cdot \text{日}^{-1} \text{として}) \\ (100 - \text{塩排除率} \%)$$

が少くとも0.05の値をもつような塩排除率と水流束とをもつ、支持層と活性層がともに同一のスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンから形成されている非対称半透膜が提供される。

膜の性質は逆滲透セルの中で0.2重量%の塩化ナトリウム水溶液を40パール(4 MNm^{-2})の圧力と25°Cの温度において便利に測定される。

特開昭60-132603(3)

以後の便宜のために、関係

| 流束 | (100 - 塩排除率%) |
|----|---------------|
|----|---------------|

は「膜ファクター」とよぶ。本発明による膜は代表的には少くとも 0.01、通常は少くとも 0.15 の膜ファクターをもつ。好ましい膜は少くとも 0.2 の膜ファクターをもつものであり、特に、少くとも 0.5 の膜ファクターをもつものである。

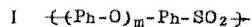
0.05 の膜ファクターは $0.75 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束において 8.5 % の塩排除率をもつ膜によって達成されること、および低流束において高塩排除率をもちあるいは高流束において低塩排除率をもつその他の膜もまたこの膜ファクターをもつ得ることが認められる。同様に $1 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束において 9.0 % の塩排除率をもつ膜は 0.1 の膜ファクターをもち、一方、 $1.5 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束における 9.0 % の塩排除率は 0.15 の膜ファクターに相当する。少くとも 0.2 の膜ファクターをもつ好ましい膜は $1 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束における 9.5 % の塩排除率あるいは $2 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束における 9.0 % の塩

排除率をもつものを含む。少くとも 0.5 の膜ファクターをもつ特別に好ましい膜は $1 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束における 9.8 % の塩排除率または $1.5 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束における 9.7 % の塩排除率をもつものを含む。

本発明の膜は侵蝕性物質例えは酸およびアルカリに対する改善された抵抗をもつ。従つて、本発明の膜は他の物質から形成される膜の劣化をおこす侵蝕性物質含有水を処理するのに使用できる。

膜はそれらが特定された最小値の膜ファクターを達成するのに必要とされる塩排除率と水流束との組合せを保有するかぎり、いかなる厚さであつてもよい。膜の厚さは 2.0 から 3.00 マイクロメートルの範囲にあることができ、膜の厚さが 5.0 から 2.50 マイクロメートルの範囲、特に 7.5 から 2.00 マイクロメートルの範囲にある場合に特に有用な性質を得た。

膜はスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホン（以後は単に、「スルホン酸化ポリスルホン」と呼ぶ）からつくられ、有用な膜は式



の繰返し単位を含むスルホン酸化ポリスルホンで以て得ることができ、式中、

Ph はフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基であつて基 Ph の少くともいくらかがスルホン酸化されており、

m は 1 または 2 であつて m の値はポリマー鎖に沿つて異なることができ、

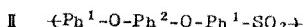
M は水素原子、金属原子および/または基 NR₄ であつて、基 M は同種でも異種でもよく、基 M の割合は基 -SO₃ の満足されていない原子価と結合するのに十分なものであり、そして R がアルキル基である。

m の値は 1 または 2 のいずれかであることができるが、我々は m の値がある繰返し単位について 1 でありその他の繰返し単位について 2 であるコポリマーを使用して特に満足できる膜を製造した。

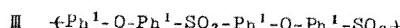
基 M は膜がその製造中あるいはその後の使用中に受ける処理に依存するものであり、基 M のすべてが同じものである必要はない。例えば、基 M は

例えば水素、ナトリウムおよびバリウムの原子の混合物であることができる。

スルホン酸化ポリスルホンは欧州特許明細書 No 8894 のスルホン酸化コポリマーであることができ、それは式



の繰返し単位を式



の繰返し単位と一緒にもつ物質であつて、

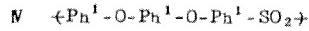
Ph¹ はフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基であり、

Ph² は 1 個または 2 個の基 -SO₃M をもつフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基であり、

M は水素原子、金属原子および/または基 NR₄ であつて、基 M は同種でも異種でもよく、基 M の割合は基 -SO₃ の満足されていない原子価と結合するのに十分なものであり、R はアルキル基である。

スルホン酸化ポリスルホンはまた式

特開昭60-132603(4)



の繰返し単位を式Ⅲの繰返し単位と一緒に含むことができ、式中、 Ph^1 は規定のとおりである。

式Ⅱの繰返し単位において、 Ph^2 がオルソ-またはパラ-のフェニレン残基であるときには、代表的には1個だけの $-\text{SO}_3\text{M}$ 基が存在し、一方、 Ph^2 がメタ-フェニレン残基であるときには代表的には2個の $-\text{SO}_3\text{M}$ 基が存在する。 Ph^2 がオルソ-フェニレン残基であるときには、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基は一つのエーテル基に対してパラ-の位置に所在しかつ他方のエーテル基に対してメタ-の位置に所在し、それ以上のスルホン酸化は相互にメタ-位で $-\text{SO}_3\text{M}$ を所在させるようにおこる。 Ph^2 がオルソ-フェニレン残基であるときには、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基は一方のエーテル基に対してオルソ位にかつ他方のエーテル基に対してメタ位に置かれる。

欧州特許明細書68894に記載のとおり、スルホン酸化コポリマーは繰返し単位ⅢとⅣから成るコポリマーをスルホン酸化することによつてつくることができる。このスルホン酸化はコポリマ

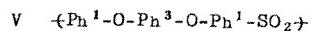
ーを濃硫酸(9.8%w/w)中で室温において溶解し、式Ⅳの繰返し単位中の副単位 $-\text{O}-\text{Ph}^1-\text{O}-$ の本質上すべてのスルホン酸化に十分な時間の間混合物を攪拌することによつて容易に実施される。スルホン酸化にかけられるコポリマーは1から9.9モル%の単位Ⅳとそれに応じて9.9から1モル%の単位Ⅲ、特に、5から8.0モル%の単位Ⅳとそれ応じて9.5から2.0モル%の単位Ⅲ、をもつことが適当である。スルホン酸化は単位Ⅳの少くとも9.0%を単位Ⅱへ変換するように実施することが望ましい。

本発明の第一の面に従つて膜を製造するのに用いるスルホン酸化コポリマーは、ジメチルホルムアミド中で25°Cにおいて1重量%ポリマー溶液として測定して、ポリマーの換算粘度(RV)が少くとも0.2、好ましくは少くとも0.4であるような高分子量のポリマー物質である。ポリマーは2.5までのRVを与えるようなものであつてよいが、一般的にはポリマーのRVが2.0をこえないことが好ましい。

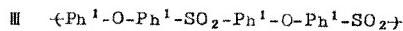
スルホン酸化されるべきコポリマーは所望の繰返し単位ⅢとⅣを生成するモノマー類混合物を使用して便利につくられ、従つて単位ⅢとⅣはポリマー鎖に沿つて不規則的に分布される。従つて、スルホン酸化コポリマー中で、単位Ⅱ(およびⅣ)とⅢもまたポリマー鎖に沿つて不規則的に分布される。

スルホン酸化ポリスルホンの2価金属塩の溶液を流延することによつて膜をつくることができる。ことを我々は発見した。

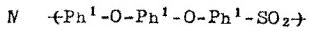
従つて、本発明のもう一つの面として、式



の繰返し単位を式



の繰返し単位と一緒に含み、かつ任意的に式



を含むスルホン酸化ポリスルホン誘導体が提供され、式中、

Ph^1 はフェニレン残基、特にパラ-フェニレン残基であり、

Ph^3 は1個または2個の基 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ をもつフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基であり、

M^1 は基 $-\text{SO}_3$ の満足されていない原子価と結合するのに十分な割合の2価金属である。

式Ⅳの単位が存在する場合には、単位ⅣおよびⅣの2.5モル%以下のモル割合、特に単位ⅣおよびⅣの1.0モル%以下のモル割合で存在する。

金属 M^1 は好ましくはアルカリ土類金属であり、 M^1 がパリウムであることが特に好ましい。

本発明による膜はスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンと2価金属を特定の溶剤混合物中に含む溶液からつくることができる。

さらに特徴的といえ、スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンと2価金属とを、スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンについての非溶剤または貧溶剤で各々がある少くとも三つの成分を含む溶剤混合物の中に含む溶液が提供され、それらの三成分は、

a) 少くとも一つのヒドロキシル基を含みかつ

特開昭60-132603(5)

少くとも 8 の値をもつデルター H をもつ液体または低融点固体。

b) 少くとも 8 の値をもつデルター D と 3 より大きくなないデルター P をもつ液体または低融点固体。

c) 少くとも 8.5 の値をもつデルター P と 3 より大きくなない値をもつデルター H をもつ液体または低融点固体。

であり、この場合、溶剤混合物は単一相を形成し、溶剤混合物の成分がいずれも溶剤混合物の他成分となるいはスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンと反応あるいは錯化しない。

スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンは好ましくはここに記載される物質であり、2価金属は好ましくはバリウムである。スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンは溶剤混合物中でそれの2価金属塩として溶かすことができ、あるいは塩を溶剤混合物中で形成させることができる。

「低融点固体」とは室温において固体であり、50°Cより高くなない融点をもつ物質を意味する。

溶解パラメーターの概念は科学文献中の多くの論文において論じられており、なかでも、C.M. ハンセンによる Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 8 (1969年3月)、2-11頁における論文がある。溶解パラメーターが考慮されているその他の論文は、なかでも、Chem. Reviews, 75 (1975)、731-753頁、およびカーク・オスマーの「Encyclopedia of Chemical Technology」第2版、Supplemental Volume (1971) 889-910頁、がある。

デルター H、デルター D、およびデルター P の表記はハンセンの論文において与えられており、これらは溶剤混合物の成分(a)、(b)、および(c)として使用するのに適する液体を決めるのに使用できる。

溶剤混合物の成分(a)としての使用に好ましい物質は少くとも 8 のデルター H、8 より大きくなないデルター D および少くとも 6 のデルター P をもつ。特に好ましい物質は 10 より大きいデルター H、8 より小さいデルター D および少くとも 6 のデル

溶剤混合物中で、デルター H、デルター D、およびデルター P は溶剤混合物の成分である各物質の溶解パラメーターの成分であり、表現

$$(\text{デルター O})^2 = (\text{デルター H})^2 + (\text{デルター D})^2 + (\text{デルター P})^2$$

によつて関係づけられ、この場合、デルター O は溶解パラメーターであつて表現

$$(\text{デルター O}) = \left(\frac{\Delta E_v}{V} \right)^{\frac{1}{2}}$$

によつて与えられ、ここに、

ΔE_v は $\Delta H - RT$ に近似するモル膜張エネルギーであり、

ΔH は蒸発潜熱であり、

R はガス恒数であり、

T は絶対温度であり、

V はモル容積である。

さらに特定的にいえば、デルター H は溶解パラメーターの水素結合成分であり、デルター D は溶解パラメーターの分散成分であり、デルター P は溶解パラメーターの極性成分である。

ター P をもつ。ハンセンの論文から、所要値のデルター H をもつ物質は少ししかなく、わずかにジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、メタノールおよび水が好ましい物質についての要請を満たす。

溶剤混合物の成分(b)として用いるのに好ましい物質は少くとも 8 の値のデルター D、3 より大きくなないデルター P および 4 より大きくなないデルター H をもつ。好ましい要請を満たす物質は、なかでも、1,4-ジオキサン、およびいくつかのハロ炭化水素を含む。フランおよびテトラヒドロフランはデルター D、デルター P、およびデルター H の好ましい値をもつが、これらの物質がスルホン酸化ポリスルホンと錯化する傾向があるために排除される。多くの炭化水素、特に環状炭化水素、はデルター D、デルター P およびデルター H の好ましい値をもつが、溶剤混合物の成分(a)と(c)として使用するたいていの物質と単一相混合物を形成しない。

溶剤混合物の成分(c)として使用する好ましい物

特開昭60-132603 (6)

質は少くとも 8.5 のデルタ-P、3 より大きくな
いデルタ-H、および少くとも 7.5 のデルタ-D
をもつ。好ましい要請を満たす物質はなかでも、
プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネ
ートを含む。

溶剤混合物の成分はスルホン酸化ポリスルホン
およびその 2 倍金属塩についての非溶剤または
貧溶剤であり、ポリマーは代表的には 5 重量% 以
下、好ましくは 1 重量% 以下、特に 0.1 重量% 以
下の量で成分の各々の中で可溶である。

スルホン酸化ポリスルホンおよびその 2 倍金
属塩好ましくは溶剤混合物中で少くとも 10 重量
%、より好ましくは少くとも 15 重量%、特に少
くとも 20 重量% 例えれば 25 から 30 重量% の量
で可溶である。溶剤混合物中で溶解するポリマー
量は得られる溶液が満足できる膜に流延できるよ
うな量であるべきであり、これは溶剤混合物の成
分だけでなくポリマー分子量とポリマーのスルホ
ン酸化度に依存する。

溶剤混合物の成分とそれらの割合は好ましくは、

溶剤混合物が 4.5 から 5.5 の範囲の値のデルタ-
H、4 から 8 の範囲の値をデルタ-P、および
7.5 から 9 の範囲の値のデルタ-D をもつような
ものである。

使用できる溶剤混合物は

- (a) R^1 が水素原子または炭化水素基である、
 R^1OH または R^1COOH 、
- (b) エーテル、特に環状エーテル、および
- (c) アルキレンカーボネート、

を含むものである。

溶剤混合物の中で、成分(a)であるヒドロキシル
化合物は好ましくは、 R^1 が水素原子あるいは低
級アルキル基例えば 1 個から 6 個の炭素原子を含
むアルキル基である化合物である。ヒドロキシル
化合物は好ましくは式 R^1OH の化合物であり、特
に水である。1,4-ジオキサンは溶剤混合物の成
分(b)として使用するのに特に適している。溶剤混
合物の成分(c)であるアルキレンカーボネートは好
ましくは、アルキレン基が 2 個または 3 個の炭素
原子を含むものであり、例えれば、プロピレンカー

ボネートまたはエチレンカーボネートであること
ができる。

膜は溶剤混合物中のスルホン酸化ポリスルホン
と 2 倍金属の溶液を流延および凝固させることに
よつて形成することができ、溶剤混合物が十分な
揮発性をもつ少くとも一つの成分を含み従つてこ
の成分が少くとも部分的に溶液流延中に蒸発し、
その後流延フィルムと支持体を凝固浴中で浸漬す
ることが好ましい。スルホン酸化ポリスルホンの
塩が揮発性成分の少くとも部分的な蒸発の結果と
して生ずる残留溶剤混合物中で溶解度を低下さ
せることも好ましい。

溶剤混合物は四種またはそれより多くの成分か
ら成り得るが、溶剤混合物調製の便宜上、成分の
数を減らし従つて溶剤混合物は代表的には三成分
から成ることが好ましい。

広い範囲の溶剤混合物が使用できる。欧州特許
明細書 No. 88 94 を参照してことで開示されると
おりのスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホ
ンとその 2 倍金属塩については、我々はプロピレ

ンカーボネート、1,4-ジオキサン、および水か
ら成る混合物から満足できる特徴をもつ溶剤混合
物を得た。この混合物は少くとも 15 重量% のプロ
ピレンカーボネート、少くとも 15 重量% の
1,4-ジオキサン、および 25 重量% 以下の水か
ら成り、三成分の合計量が 100 重量% である。
ことが適当である。混合物が 5 から 20 重量% の
水、20 から 70 重量% のプロピレンカーボネー
ト、および 20 から 66 重量% の 1,4-ジオキサ
ンを含み、三成分の合計量が 100 重量% である、
ことが特に好ましい。

ある特定のスルホン酸化物質についての最も適
当である混合物は基本のポリマー構造すなわちス
ルホン酸化されていない物質に依存するだけでな
く、ポリマーのスルホン酸化比とそしてまた生成
される金属塩の性質にも依存する。「スルホン酸
化比」とは、スルホン酸化ポリマー中のスルホン
酸化フェニレン残基の数とスルホン酸ポリマー中
の非スルホン酸化フェニレン残基の数との比を意味
する。このスルホン酸化比は滴定によつて測定

できる。一般には、低いスルホン酸化比をもつポリマーは溶剤混合物についてのアルター且およびアルターPの値を下げた溶剤混合物を必要とする。プロピレンカーボネート、1,4-ジオキサン、および水の溶剤混合物については、これは低い水の含量と高い1,4-ジオキサン含量をもつ混合物で以て達成される。ある与えられたスルホン酸化ポリマーとその金属塩についての最も適当な混合物は容易に試行によつて確認できる。このようにして、ここで規定する単位ⅡおよびⅢを含みかつ単位Ⅳを本質上含まずかつ単位Ⅱの割合がスルホン酸化比1:1.0を与えるようなものである、スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンおよびそのバリウム塩の場合、好ましい混合物は5:3:1の重量比でプロピレンカーボネート、1,4-ジオキサンおよび水から成ることを我々は発見した。

溶液は、スルホン酸化ポリスルホンを、その2価金属塩を含めて、ある適当な形態例えば粉、チップ、粒で溶剤混合物で溶解して10から40

重量%のスルホン酸化ポリスルホンを含む溶液を形成させる。ポリマーの溶解は室温において実施することができ、より低温またはより高温も必要なならば使用してよい。

溶剤混合物中に溶解されるポリマーはそれの事前形成させた2価金属塩として添加してもよい。しかし、2価金属塩のいくつか、例えばバリウム塩、は溶剤混合物で容易に溶けず、あるいは不溶性である。このような塩の溶液はスルホン酸化ポリマーをその酸型で溶剤混合物中で溶解し、得られる溶液を2価金属化合物と接触させて2価金属塩とスルホン酸化ポリスルホンとの所望の塩を形成させることによつてつくることができる。2価金属化合物は好ましくは周期表第ⅡA族の金属例えればマグネシウムまたはカルシウムの化合物であり、バリウム化合物を使用することが好ましい。2価金属化合物は酸化物、水酸化物あるいは炭酸塩であることができるが、しかし、硫酸基と反応し得るその他の化合物も使用できる。我々は金属化合物として酸化バリウムを使用して高い水の流

束において高い塩排除率をもつ組合せをもつ膜を得たのである。

スルホン酸化ポリスルホンの溶液が2価金属化合物と反応せしめられる工程を使用する場合、2価金属化合物は好ましくはスルホン酸化ポリスルホン中のスルホン酸の少くとも25%と反応するのに十分な量で使用するのが好ましい。しかし、スルホン酸基の少くとも80%、特に本質上100%と反応するのに十分な量で2価金属化合物を使用することが特に好ましい。

2価金属化合物は化学量論的割合でスルホン酸化ポリスルホン溶液へ添加して本質上完全な反応を保証することが好ましい。2価金属化合物とスルホン酸化ポリスルホン含有溶液との反応は本質上室温において実施することができるが、必要ならば、より高い温度およびより低い温度、例えば0℃から100℃の範囲の温度を使用できる。

溶剤混合物中のスルホン酸化ポリスルホンと2価金属の溶液は流延および凝固させて膜を形成させることができる。

さらに特定的にいえば、酸型のスルホン酸化ポリスルホンを

- 少くとも一つのアルキレンカーボネート、
- 少くとも一つのエーテル、および
- R^1COOH と R^1OH から選ばれる少くとも一つのヒドロキシル化合物、

を含む溶剤混合物の中で溶解し、その溶液を2価金属化合物と接触させて2価金属とスルホン酸化ポリスルホンとの塩を形成させ、2価金属化合物の固状未反応物を溶液から分別し、溶液を支持体上へ流延して支持体上に溶液のフィルムを形成させ、フィルムと支持体を凝固浴中に浸漬し、膜を回収し；この場合、 R^1 は水素原子または炭化水素基である。

スルホン酸化ポリスルホンの金属塩の溶液は支持体上の流延によつて膜として形成される。支持体上への流延は本質上室温において実施できるが、必要ならばより高温およびより低温を用いることができる。支持体は例えればガラスまたは金属の板のような非多孔質平面であることができ、あるいは

はまた、織物のような多孔質支持体であることもでき、そして、適切である場合には、ある他の形状のものであつてもよい。十分な溶液を慣用的方式で支持体上へ流逝し、適當な機械的手段によつて必要な通りに調節し得る所望の厚さのフィルムが得られる。少くとも 20 マイクロメートルで 300 マイクロメートル以下、最も好ましくは 50 から 250 マイクロメートルまで、そして特に、75 から 200 マイクロメートル、の厚さをもつフィルムをつくることが好ましい。さらにはまた、微細中空ファイバーを、溶液を中央マンドレルをもつダイを通して押出し、溶剤のいくらかを蒸発させ、次にファイバーを凝固浴中に通過させることによつてつくることができる。

支持された液状フィルムを短時間、10 秒から 5 分間、大気にさらすことによつてフィルムから溶剤混合物の少くとも一つの成分の少くとも一部の蒸発をおこさせ、その後、支持フィルムを凝固浴中で浸漬することが有利である。凝固浴は水溶液、例えは塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウム

のような無機塩の溶液を含むことができ、あるいは溶剤混合物の成分の一つまたは一つより多くのものから例えば形成される非溶剤液体あるいは液体混合物であることができる。好ましくは、膜固浴は純水である。膜固浴の温度は一般的には -20 °C と 60 °C の間にあり、好ましくは約 0 °C である。凝固処理は 1 分と数時間の間、例えば、5 分と 60 分の間であつてよい。

凝固処理後、膜を回収する。非孔質の場合には、膜は支持体から剥がれるが、多孔質支持体の場合には、膜は支持体へ付着残留する。回収した膜は構造を緩和するために熱処理へかけることができる。このような処理は好ましくは昇温、代表的には 70 °C から 150 °C における無機塩水溶液中の浸漬を含む。この熱処理は膜を圧力 (4 から 100 KN/m²) 下で非孔質支持体上の多孔質黒鉛、焼結ステンレス鋼あるいは伊紙のような多孔質支持体の間に置きながら実施することができる。調製し何らかの熱処理を行なつたのちに、膜は好ましくは蒸溜水で以て洗浄して遊離のイオン種を除き、

次いで必要になるまで蒸留水中に貯える。

流延によつてつくられる膜は 2 価金属塩の形でスルホン酸化ポリスルホンから形成される。しかし、凝固浴およびその後の熱処理浴が無機塩を含む場合には、イオン交換が膜中の 2 価金属イオンと溶液中の金属イオンとの間でおこり得る。

液体の処理に使用する前に、膜は適當な酸で以て処理してスルホン酸化ポリスルホンの塩をその酸型へ変換することができ、そして、本発明は酸型あるいは特定金属塩の型のスルホン酸化ポリスルホンへ制限されることは理解されるべきである。

膜の性質の変動の可能性を減らすために、流延溶液調製におけるすべての段階および凝固工程は時間、温度および湿度の注意深く制御された条件のもとで実施することが望ましい。流延とその後の蒸発の間、湿度が約 6.5 % の関係湿度をこえることがなく例えは 3.5 から 5.0 % の関係湿度にあることが好ましい。

本発明の方法によつて得られる膜は各種の広範

囲の水性または非水性の溶液または懸濁液の処理に限外汎過法または逆滲透法によつて使用できる。特に、海水の脱塩と鹹水および工業的排出液の精製にそれらを使用できる。

スルホン酸化ポリスルホンから形成した膜は酸およびアルカリのような侵蝕性物質の存在に対してより抵抗性がある。従つて、スルホン酸化ポリスルホンから形成された膜を使用して、セルローズ質物質のような他の材料から形成された膜の劣化をひきおこす水準の侵蝕性物質の存在下において水溶液を処理することができる。

付属の図面は本発明の膜を使用し得る逆滲透セルの線図的表現である。

セルは密閉容器 1 から成り、これは内部的に膜 2 によつて 2 部に分割されている。膜 2 は多孔質物質シート 3 例えは伊紙と接触し、シート 3 は多孔質板 4 によつて支持され、この多孔質板は非半透性でありかつ膜 2 の機械的変形を防ぐのを助ける。膜 2 、シート 3 および多孔質板 4 はそれらの縁において縫からの洩れを防ぐように締め付け

特開昭60-132603(9)

られている。容器1は膜2によつて大きい区画5と小さい区画6とに分割されている。大きい区画5には液の供給と取出しのために配管7と8が設けられている。小さい区画6には配管9がとりつけられている。使用時には、圧力下の液体、例えば 4 MNm^{-2} の圧力下の海水を容器の区画5の中へ配管7を通して送り、配管8を通じて抜出す。圧力は逆滲透をおこさせるのに十分なものであり、いくらかの水が膜2を通つて区画6の中へ通り、そこから配管9を通じて抜出される。装置は室温(約25°C)で操作できるが、より高い温度も使用できる。連続式工程においては、配管をもう一つ容器1の区画6へ通すことで、集められたつある液体であるキヤリア液体の連続的流れが区画6中を通過する。その他の修正および変形は当業熟練者に既知の方式で実施できる。

膜が高い水流束(少くとも $1\text{ m}\cdot\text{日}^{-1}$)における高い塩排除率(少くとも90%)の組合せを保有することが好ましい。しかし、ある応用、例えば脱水、については、より低い塩排除率を許容す

基を相当するバリウム塩型へ変換させるのに必要な化学量論的量で溶液へ添加した。混合物を25°Cで10時間攪拌し、この時間までに固形酸化バリウムは溶解してしまつた。溶液を30マイクロメートルのメッシュのガーゼを通して汎過し、次いで2000 r.p.m.で20から30分間遠心機にかけた。

得た溶液をガラス板上へ流延し、フィルムの厚さを手動で真鍮製の延べ棒を用いて調節した。このようにして形成させたフィルムを大気へ室温において1分間さらし、その後0°Cの蒸溜水中で30分間浸漬することによって膜固させた。膜を蒸溜水で以て洗浄し次いで試験まで蒸溜水中で貯えた。

膜は前述のタイプの装置を使用して試験し、その装置内に膜を多孔質支持体と接触させて置き、流延中に空気へ露出された側である露出側へ0.2%塩化ナトリウム水溶液を膜面を横断してポンプで以て約 4 MNm^{-2} の圧力と25°Cの温度において供給した。膜を貫流する液体を分析した。

ることができ、従つてそのような応用に対しては、使用する膜が塩排除率および流束特性のそのような組合せを提供することは肝要ではない。

本発明の各種の侧面が以下の実施例によつて描かかれているが、限定を意味するものではなく、それらの中において部およびパーセンテージは特記しないかぎり重量によつている。

実施例1

欧洲特許公報A68894に記載のとおりの、 Ph_2 がパラーフェニレン残基であつてMが水素原子である単位IIの33モル%と単位IIIの67モル%とを含み、スルホン酸化比が1:1.0で換算粘度(ここで規定するところ)が0.82である、スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーを25°Cにおいて5:3:1重量部比のプロピレンカーボネート/1,4-ジオキサン/水混合物で溶解して、溶剤混合物中の25重量%コポリマー溶液を得た。

酸化バリウム(BDH工業用、純度95%以上で粒径は10マイクロメートル以下)をスルホン酸

実施例2および3

実施例1の過程を繰返したが、酸化カルシウム(実施例2)または酸化マグネシウム(実施例3)を酸化バリウムの代りに使用した点が異なる。

比較実施例AおよびB

実施例1の過程を繰返したが、金属性化合物を使用せず(比較実施例A)、あるいは酸化アルミニウムを使用した(比較実施例B)点が異なる。

実施例1から3と比較実施例の試験結果を第1表に示す。

第1表

| 実施例または比較実施例 | S.R.(%) (a) | 流束($\text{m}\cdot\text{日}^{-1}$) (b) |
|-------------|----------------|---|
| 1 | 95 | 0.4 |
| 2 | 93.7 | 0.18 |
| 3 | 87.3 | 0.47 |
| A | 88 | 0.27 |
| B | 53 | 1.89 |

第1表脚註

(a) S.R.は塩排除率%であり、膜セルへ供給さ

れる溶液の電導度を測定しつつ膜を通過する溶液の電導度を測定し、次の関係式を用いて決定する。

$$\text{塩排除率\%} = \left(1 - \frac{\text{透過液の電導度}}{\text{供給液の電導度}} \right) \times 100$$

(b) 流束は 1 m^2 の膜面積を 1 日で通過する溶液の容積 (m^3 として) であり、 $\text{m} \cdot \text{日}^{-1}$ として表現される。

実施例 4 から 20

実施例 1 に述べたとおりのスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーを 25°C の温度において 5 : 3 : 1 重量部比のプロピレンカーボネート / 1,4-ジオキサン / 水混合物中で溶解して溶剤混合物中の 26.6 重量% コポリマー溶液を得た。

酸化パリウム（実施例 1 に使用したもの）を溶液へスルホン酸基と完全反応を与える計算量で添加した。混合物を 25°C で 10 時間攪拌し、その時間までに固体酸化パリウムはすべて溶解した。溶液を実施例 1 の場合と同じく戻過および遠心処理した。

第 2 表

| 実施例 | 製造条件 | | | 膜性質 | | | |
|-----|-----------|-----------|------------------|--------------------------|--------------------|-------------------------------------|-------------|
| | 流域 | | 急冷 温度 (°C) | 厚さ (m ⁻⁶) | S.R. (a) (%) | 流束 (b) (m · 日 ⁻¹) | M.F. (c) |
| | 湿度 (%) | 温度 (%) | | | | | |
| 4 | 39 | 21.5 | 0.8 | 86 | 93.5 | 1.1 | 0.17 |
| 5 | 43 | 21.5 | 1.0 | 87 | 94.2 | 1.55 | 0.27 |
| 6 | 45 | 21.5 | 0.3 | 76 | 97.3 | 1.36 | 0.50 |
| 7 | 47 | 22 | 0.8 | 131 | 97.8 | 1.19 | 0.54 |
| 8 | 47.5 | 22 | 0.9 | 94 | 98.6 | 0.85 | 0.61 |
| 9 | 45 | 22 | 0.8 | 149 | 98.8 | 0.79 | 0.66 |
| 10 | 44 | 22 | 0.7 | 102 | 95.5 | 1.34 | 0.30 |
| 11 | 44 | 22.5 | 1.0 | 61 | 96.7 | 0.8 | 0.24 |
| 12 | 43.5 | 23 | 0.6 | 200 | 95.4 | 1.0 | 0.22 |
| 13 | 40.5 | 22.5 | 0.6 | 120 | 96.3 | 1.66 | 0.45 |
| 14 | 41.5 | 22 | 0.5 | 50 | 95.4 | 0.96 | 0.21 |
| 15* | 41.5 | 19.5 | 0.6 | 90 | 97.3 | 0.93 | 0.34 |
| 16* | 41.5 | 19.5 | 0.6 | 96 | 93.3 | 1.42 | 0.21 |
| 17* | 41 | 20 | 0.5 | 170 | 94.3 | 1.0 | 0.18 |
| 18* | 42 | 20 | 0.5 | 88 | 96 | 1.0 | 0.25 |
| 19* | 42 | 20 | 0.8 | 116 | 90.6 | 2.2 | 0.23 |
| 20* | 43 | 20 | 0.7 | 109 | 98.3 | 0.9 | 0.53 |

理した。

溶液からの膜の生成は湿度と温度が制御された室中で実施した。溶液をガラス板上へ流延し、板上で形成されたフィルムの厚さは手動で真鍮製延べ棒を使用して調節した。この操作は完了までに 3 から 1.2 秒を要した。

既知湿度の空気中で 60 秒蒸発後、フィルタの凝固を約 1°C の水の中で 20 分間浸漬することによって実施した。

回収した膜を実施例 1 のとおりに洗浄、貯蔵およびテストした。膜調製条件のさらに詳細と生成膜試験結果を第 2 表にまとめた。

第 2 表脚註

(a) および (b) は第 1 表の脚註と同じ。

(c) M.F. は膜ファクターであつて次の関係式で与えられる。

$$\frac{\text{流束} (\text{m} \cdot \text{日}^{-1} \text{として})}{(100 - \text{塩排除率\%})}$$

* 印をつけた実施例においては、パリウム塩は流延を実施した前日につくり、残りの実施例においては同じ日にパリウム塩をつくり溶液を流延した。

実施例 21 および 22

実施例 4 から 20 の過程を酸化亜鉛（実施例 21）または酸化パリウム（実施例 22）を使用して繰返した。流延は 6.2 % の湿度と 20.5°C の温度において実施した。比較のために、この過程を繰返したが、ただし、スルホン酸化ポリスルホンの事前形成ナトリウム塩をスルホン酸化ポリスルホンの酸型の代りに使用し次いで金属酸化物を添加した点が異なつていた。膜の厚さは 0.15 mm であった。

結果を第 3 表に示す。

第3表

| 実施例または比較実施例 | S.R. (%) (a) | 流束 (m·日 ⁻¹) (b) |
|-------------|-----------------|--------------------------------|
| 21 | 67.2 | 0.72 |
| 22 | 93.0 | 0.74 |
| C | 32.8 | 1.78 |

第3表脚註

(a)と(b)は第1表脚註と同じ。

実施例23および24

欧洲特許公報M 8894に記載のとおりの、4.0モル%の単位Ⅱと6.0モル%の単位Ⅲとを含み1:8のスルホン酸化比と1.54の換算粘度とをもつスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーを、25°Cにおいて5:3:1の重量部比のプロピレンカーボネート/1,4-ジオキサン/水混合物の中で溶解した。得た溶液を酸化バリウムと反応させ、0.15mmの厚さの膜に形成し、実施例4から20の場合と同じに試験した。詳細はさらに第4表に示す。

膜を試験し数日間各種溶液中に浸漬してもう一度試験した。比較的目的で、試験をまた、商業的に入手できるセルローズアセテート膜についても実施し、これは供給された時点で熱処理にかけられていたものである。

第5表に試験結果を示す。

第5表

| 実施例または比較実施例 | 膜物質 (e) | 溶 液 (f) | 時間 (日) (h) | S.R. (a) (%) | 流束 (b) (m·日 ⁻¹) |
|-------------|------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------------------------|
| 25 | SPS | C ₆ 2 | 0 | 91.5 | 0.42 |
| 26 | SPS | C ₆ 2 | 8 | 56.7 | 0.39 |
| 27 | SPS | HCl | 0 | 97.5 | 0.57 |
| 28 | SPS | HCl | 6 | 80 | 0.49 |
| 29 | SPS | NaOH | 0 | 94.8 | 0.42 |
| 30 | SPS | NaOH | 6 | 60.9 | 0.65 |
| 31 | SPS | NaCl | 0 | 91.7 | 0.59 |
| 32 | SPS | NaCl | 6 | 64.1 | 0.51 |
| D | CA | C ₆ 2 | 0 | 88.0 | 22.32 |
| E | CA | C ₆ 2 | 9 | 88.7 | 1.73 |
| F | CA | HCl | 0 | 81.8 | 2.56 |
| G | CA | HCl | 6 | 0 | N.D. |
| H | CA | NaOH | 0 | 82.6 | 2.89 |
| I | CA | NaOH | 6 | 0 | N.D. |

されている。

第4表

| 実施例 | C.R. 濃度 (d) (%) | 流延条件 | 膜性質 | | |
|-----|--------------------------|------|--------------------|--------------------------------|-------------|
| | | | S.R. (a) (%) | 流束 m·日 ⁻¹ (b) | M.F. (c) |
| 23 | 2.0 | 6.6 | 21 | 94.3 | 1.0 |
| 24 | 2.6 | 8.0 | 22.5 | 94.7 | 0.19 |
| | | | | 0.035 | |

第4表脚註

(a)と(b)は第1表脚註と同じ。

(c)は第2表脚註と同じ。

(d) C.S. 濃度は溶液中に溶けているスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーの重量%濃度である。

実施例25から32

膜を実施例4から20に記載のとおり、6.5%の湿度と21°Cの温度においてつくつた。膜は0.15mmの厚さであった。前出各実施例と同様に膜は熱処理しなかつた。

第5表脚註

(a)と(b)は第1表脚註と同じ。

(e) SPS は実施例1のスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーである。

CA は商業的に入手できるセルローズアセテート膜である。

(f) C₆2は溶解塩素1.00ppmを含む水。

HCl は1N塩酸。

NaOH は1N水酸化ナトリウム水溶液。

NaCl は塩化ナトリウムの0.2重量%水溶液。

(g) Oは膜を試験溶液中に浸す前に試験を実施したこと示す。

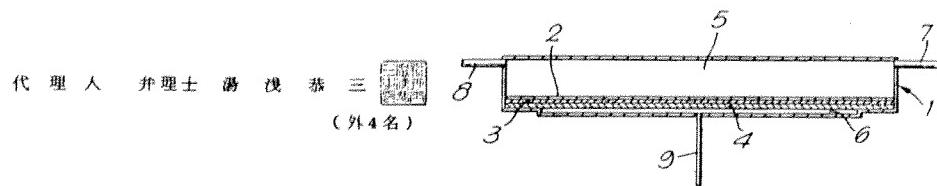
6, 8および9は、その指示日数の間試験溶液中に膜を浸したのちに試験を実施したこと示す。

N.D. はその数値を測定しなかつたことを示す。

4. [図面の簡単な説明]

図面は本発明の膜を使用できる逆滲透セルの線図的表現である。

- 1 : 密閉容器
- 2 : 膜
- 3 : 多孔性物質シート
- 4 : 多孔性支持板
- 5, 6 : 1 の区画室
- 7, 8, 9 : 配管



手 続 补 正 書

昭和 60 年 1 月 24 日

特許庁長官志賀学殿

1. 事件の表示

昭和 47 年特許願第 2770 号 

2.発明の名称



3.補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

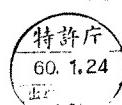
名 称 インペリアル・ケミカル・インダストリーズ
ヒューエルミー

4.代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室(電話 270-6641~6)
氏 名 (2770) 井理士 湯 浅 基 三 

5.補正の対象

タイプした明細書



6.補正の内容

別紙の通り(なま、内容には変更なし)